

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/003084

International filing date: 16 September 2005 (16.09.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2005-0022217
Filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 07 November 2005 (07.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

출 원 번 호 : 특허출원 2005년 제 0022217 호
Application Number 10-2005-0022217

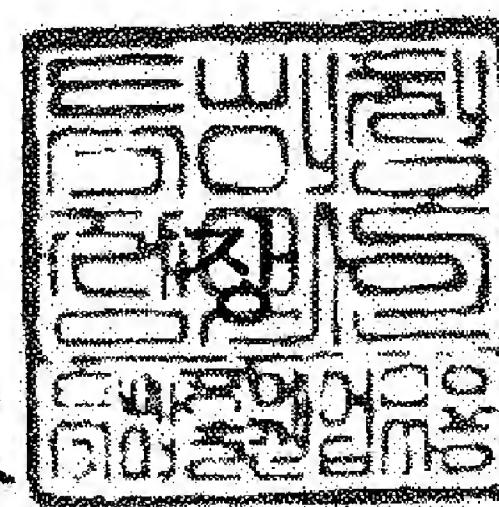
출 원 일 자 : 2005년 03월 17일
Date of Application MAR 17, 2005

출 원 인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

2005 년 10 월 18 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허 출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2005.03.17
【발명의 국문명칭】	무기 전자수송층을 포함하는 양자점 발광 다이오드
【발명의 영문명칭】	Quantum Dot Light Emitting Diode Comprising Inorganic Electron Transport Layer
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명】	조경상
【성명의 영문표기】	CHO, Kyung Sang
【주민등록번호】	690910-1036816
【우편번호】	427-060
【주소】	경기 과천시 과천동 485-13
【국적】	KR
【발명자】	

【성명】	김병기		
【성명의 영문표기】	KIM, Byung Ki		
【주민등록번호】	600717-1037716		
【우편번호】	435-010		
【주소】	경기 군포시 당동 900 동아아파트 106-210		
【국적】	KR		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인		
	제 (인) 대리인		
	문혜정 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	0	면	38,000 원
【가산출원료】	15	면	0 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	0	항	0 원
【합계】	38,000 원		

【요약서】

【요약】

본 발명은 무기 전자수송층을 포함하는 양자점 발광 다이오드에 관한 것으로, 본 발명의 양자점 발광 다이오드는 전자수송층이 무기물로 형성됨으로써 높은 전자 이동 속도와 전자 농도를 제공하여 다이오드의 발광효율을 향상시킬 수 있고, 또한 종래의 양자점 유기발광 다이오드에서 전극과 유기 전자수송층 간의 계면, 양자점 발광층과 유기 전자수송층 간의 계면에서 유-무기 물질 사이에 발생되는 저항을 방지함으로써 다이오드의 발광효율을 향상시킬 수 있다.

【대표도】

도 3

【색인어】

무기 전자수송층, 양자점 발광 다이오드, 유-무기 계면

【명세서】

【발명의 명칭】

무기 전자수송층을 포함하는 양자점 발광 다이오드{Quantum Dot Light Emitting Diode Comprising Inorganic Electron Transport Layer}

【도면의 간단한 설명】

<1> 도 1은 종래기술에 의한 양자점 발광 다이오드의 단면 개략도이고,

<2> 도 2는 종래기술에 의한 유-무기 합금층을 이용한 발광 다이오드의 단면 개략도이며, 및

<3> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 무기 전자수송층을 포함하는 양자점 발광 다이오드의 단면 개략도이다.

<4> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

<5>	10: 기판	40: 양자점 발광층
<6>	20: 양극	50: 전자수송층
<7>	30: 정공수송층	60: 음극

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<8> 본 발명은 무기 전자수송층을 포함하는 양자점 발광 다이오드(Quantum Dot Light Emitting Diode)에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양자점 유기 발광 다이오드에서 전자수송층(Electron Transport Layer)으로 사용되는 유기 박막을 무기 박막으로 대체한 하이브리드(hybrid) 구조의 양자점 발광 다이오드에 관한 것이다.

<9> 종래의 유기 발광 다이오드는 유리 기판 상에 ITO(Indium Tin Oxide) 등의 투명전극을 형성하고, 그 위에 유기 정공수송층을 형성하며, 전자도전성이 있고 강하게 발광하는 Alq3계로 구성된 유기발광층을 적층하고, 그 위에 MgAg 등의 일함수가 작은 전극을 적층함으로써 형성되는 것이 일반적이다.

<10> 그러나, 기존의 유기발광 다이오드는 발광층이 유기물로 구성되어 있기 때문에 휘도를 높이기 위해서 소자의 전류밀도를 증가시키거나 또는 구동전압을 높여줄 경우, 유기 발광물질의 분해(degradation)가 일어나 수명이 짧아지는 단점이 있었다. 또한, 청색발광의 구현시 단분자 또는 고분자 유기물 발광층의 분해(degradation)가 쉽게 일어나는 문제점이 있었다.

<11> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 미국특허 공개 제2004/0023010호는 도 1과 같은 구조를 갖는 양자점 발광 다이오드를 소개하였다. 즉, 상기 미국특허에 개시된 양자점 발광 다이오드는 기존에 발광층으로 사용된 유기물(다이 또는 형광체) 대신 양자점을 발광층으로 이용한 구조로 구성되어 있다. 상기 미국특허의 양자점 발광 다이오드는 유기물 대신 양자점을 발광층으로 이용함으로써 열이나 수분으로

인한 열화 및 산화(oxidation) 등에 안정하고, 청색발광을 안정적으로 구현하는 장점이 있었다.

<12> 그러나, 상기 양자점 유기발광 다이오드는 양자점 발광층과 유기물(다이 또는 형광체)로 형성된 전자수송층 사이의 유-무기 계면에서 결함(defect)이 쉽게 발생하고, 이로 인해 소자 구동시 안정성이 떨어지는 문제가 발생하였다. 또한, 근본적으로 유기 박막은 전자 전달 속도가 느리고 전자 농도가 작기 때문에 전자수송 효율이 정공(hole) 수송 효율에 비해 떨어지는 단점이 있었다.

<13> 한편, 미국 특허 제6023073호는 도 2와 같이 유기발광 다이오드 디바이스의 구조에서 정공수송층(Hole Transport Layer) 및 전자수송층 중 어느 한 층 또는 두 층 모두가 기존의 유기 박막 대신 무기물이 유기 박막에 박혀 있거나 분산되어 있는 유-무기 합금으로 구성된 하이브리드 유기발광 다이오드 디바이스를 개시하고 있다.

<14> 상기 기술은 유-무기 합금을 채용함으로써 기존의 유기 박막에 비해 전자의 농도를 높여 주고, 또한 전자의 이동도를 빠르게 해 주어 전자수송 효율의 증대를 기대할 수 있다. 그러나, 발광층으로 유기물을 사용하기 때문에 양자점 유기발광 다이오드에 비해 발광층의 안정성이 떨어지는 문제점이 있었다.

<15> 한국특허 공개 제2001-71269호는 전자수송층과 정공수송층을 모두 무기물로 대체한 기술을 개시하고 있다. 그러나, 상기 한국특허의 유기전계발광소자는 무기 전자 수송층이 전극과 유기 발광층 사이에 존재하기 때문에 여전히 유-무기 계면이 존재하는 반면, 본 발명에 의한 양자점 발광 다이오드는 무기 전자 수송층이 상부

전극과 양자점 사이에 존재하므로 유-무기 측면이 존재하지 않고, 제조방법에 있어서도 본 발명의 경우는 용액공정이 가능한 스판코팅 등의 코팅방법을 사용할 수 있는 것에 반해, 상기 종래기술에 의하면 주로 스펀터링이나 화학적 증기 증착법 (Chemical Vapor) 등 기상 증착방법을 사용함으로써 제조비용이 상승되는 문제점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<16> 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 극복하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 양자점 유기발광 다이오드에서 전자수송층으로 사용되는 유기 박막을 무기 박막으로 대체함으로써 간단한 제조공정 및 저렴한 제조비용으로 향상된 발광효율을 나타내는 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

<17> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 측면은 한 쌍의 전극 사이에 양자점 발광층을 포함하는 양자점 발광 다이오드에 있어서, 상기 양자점 발광 다이오드가 양자점 발광층과 상부 전극 사이에 무기 전자수송층을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드에 관련된다.

【발명의 구성】

<18> 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

<19> 본 발명에 의한 양자점 발광 다이오드는 기존의 양자점 유기발광 다이오드가

전공수송층 및 전자수송층이 모두 유기물로 구성하였던 것과 비교하여 전자수송층으로 무기 박막을 채용하는 것을 특징으로 한다.

<20> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 양자점 발광 다이오드의 개략도이다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 양자점 발광 다이오드는 기판(10) 위에 양극(20), 정공수송층(30), 양자점 발광층(40), 무기 전자 수송층(50) 및 음극(60)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 두 개의 전극에 전압이 인가되면 양극(20)에서는 정공이 정공수송층(30)으로 주입되고, 음극(60)에서는 전자가 전자수송층(50)으로 주입된다. 전자와 정공이 같은 분자에서 만나게 되면 엑시톤이 형성되고, 이 엑시톤이 재결합하면서 발광을 한다.

<21> 본 발명의 양자점 발광 다이오드에 사용되는 기판(10)은 통상적으로 사용되는 기판을 사용할 수 있으며, 구체적으로 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 더욱 구체적인 예로는 유리기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판, 폴리카보네이트 기판 등이 있다.

<22> 상기 기판 위에 형성되는 정공의 주입이 용이한 양극(20)의 재료는 전도성 금속 또는 그 산화물로서, 구체적인 예로는 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc), 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir) 등을 사용할 수 있다.

<23> 정공수송층(30)의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 모두 사용할 수 있으며, 구체적으로 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/PSS(polystyrene)) 유도체, 폴리N-비닐카르바졸(poly-N-vinylcarbazole) 유도체, 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylenevinylene) 유도체, 폴리파라페닐렌 (polyparaphenylene) 유도체,

폴리메타크릴레이트(pomethacrylate) 유도체, 폴리((9,9-옥틸플루오렌)(poly(9,9-octylfluorene)) 유도체, 폴리(스파이로-플루오렌)(poly(spiro-fluorene)) 유도체, TPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민), NPB(N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N-N'-디페닐-벤자딘), m-MTDATA (트리스(3-메틸페닐페닐아미노)-트리페닐아민), TFB(폴리(9,9'-디옥틸플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민)) 을 들 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서 고분자 정공수송층의 두께는 10~100nm가 바람직하다.

<24> 본 발명에서 사용가능한 양자점 발광층(40)의 재료는 구체적으로, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe 등의 II-VI족 화합물 반도체 나노 결정, GaP, GaAs, InP, InAs 등의 III-V족 화합물 반도체 나노 결정, PbS, PbSe, PbTe로 구성되는 군에서 선택된다. 또한 상기 양자점들을 ZnS, ZnSe 등과 같은 큰 밴드갭(large bandgap) 물질로 켈(shell)을 형성한 코어-셀(core-shell) 결정 등을 선택할 수 있다(예: CdSe/ZnS, CdS/ZnSe, InP/ZnS). 본 발명에서 양자점 발광층의 두께는 3~20nm가 바람직하다.

<25> 본 발명의 무기 전자수송층(50)에 사용될 수 있는 무기재료로는 구체적으로, TiO₂, ZnO, SnO₂, WO₃, SiO₂와 같은 산화물(oxides) 또는 CdS, ZnSe, ZnS와 같은 반도체(semiconductor)를 예로 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 전자수송층의 두께는 10~100nm 가 바람직하다.

<26> 전자 주입을 위한 음극(60)의 재료는 전자 주입이 용이한 일 함수가 작은 금

속 즈, Ca, Ba, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, BaF₂/Al, BaF₂/Ca/Al, Al, Mg, Ag:Mg 합금

등을 포함하나, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니며, 음극의 두께는 50~200nm인
것이 바람직하다.

<27> 본 발명의 양자점 발광 다이오드는 정공이 주입되는 양극(20) 위에 정공수송층(30)을 스픬코팅(spin coating), 캐스팅(casting), 프린팅, 스프레이, 진공증착법, 스퍼터링(sputtering), 화학적 증기 증착법(CVD), e-빔 증착(e-beam evaporation)법과 같은 여러 가지 코팅 방법으로 형성하고, 그 위에 양자점 발광층(40)을 기존의 양자점 유기발광 다이오드의 제조방법과 동일한 스픬코팅 등의 코팅 방법으로 형성한다. 또는 유기 고분자 혹은 저분자 정공 수송층은 클로로포름이나 클로로벤젠등의 용매에 녹여서 적당한 양의 양자점 용액과 혼합한 후에 스픬코팅의 방법을 이용하여 정공수송층/양자점의 혼합막 혹은 정공수송층 위에 양자점이 코팅된 구조를 형성한다.

<28> 양자점 발광층(40)이 형성되면 그 위에 무기 전자수송층(50)을 형성하는데, 적절한 무기 재료를 선택하여 증착(evaporation) 또는 스퍼터링(sputtering)과 같은 일반적인 무기물 증착 공정, 또는 보다 저렴하고 저온에서 무기 박막 제조가 가능한 솔-겔(sol-gel)법 등을 사용하여 스픬코팅, 프린팅, 캐스팅, 스프레이와 같은 코팅방법에 따라 막(film)을 형성하고, 약 50~120°C 정도의 온도에서 어닐링함으로써 기존의 양자점 발광층(40) 또는 유기물로 제조된 정공수송층(30)의 결함 없이 결정성이 갖는 무기 전자수송층을 형성할 수 있다. 최종적으로 전자가 주입되는

음극(60)을 차례로 적층한다.

<29> 본 발명의 양자점 발광 다이오드에서 무기 전자수송층 이외의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 양자점을 발광재료로 사용한 통상의 양자점 발광 다이오드의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

<30> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

<31> 제조예 : CdS 양자점 제조

<32> 트리옥틸아민(trioctyl amine) 용매 2.5ml를 환류 냉각기(reflux condenser)가 설치된 25ml 플라스크에서 교반하면서 온도를 180°C로 조절하였다. 카드뮴 디티오 디에틸 카바메이트(cadmium dithio diethyl carbamate) 50mg을 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine) 0.9ml에 녹이고, 이것을 용매에 빠르게 주입하였다. 반응 시간이 약 10분 정도 경과한 후에 아연 디티오 디에틸 카바메이트(zinc dithio diethyl carbamate) 20mg를 트리옥틸 포스핀 0.3ml에 녹인 용액을 한방울씩 천천히 가하였다. 아연 디티오 디에틸 카바메이트를 첨가하고 약 5분 후에 반응기의 온도를 낮추고, 에탄올을 더하여 반응을 종료(quenching)시켰다. 원심 분리를 하여 합성된 양자점을 분리하여 톨루엔 용매에 분산시켰다.

<33>

실시예 : 양자점 발광 다이오드의 제조

<34>

유리 기판 위에 ITO가 패턴 되어있는 기판을 중성세제, 탈이온수, 물, 이소프로필알콜 등의 용매를 사용하여 순차적으로 세정한 다음, UV-오존 처리를 하였다. ITO 기판 위에 정공수송층인 TPD와 양자점 박막을 형성한다. TPD를 클로로포름 용매에 녹여, 1wt% 농도로 만들고 상기 제조예에서 합성한 CdS 양자점을 클로로포름 용매에 1wt%로 분산시켜 제조한 용액을 TPD 용액과 1:1로 섞은 용액을 준비하였다. 약 2000rpm에서 1분간 스픬 코팅하고, 이를 건조하여 약 45nm 두께의 TPD/양자점 박막을 형성하였다.

<35>

완전히 건조시킨 상기 양자점 발광층 상부에 전자수송층인 TiO₂를 40nm 정도의 두께로 e-빔 증착(e-beam evaporation) 방법에 의해 코팅하였다. 그 위에 LiF 5nm, 알루미늄을 200nm 두께로 순차적으로 증착하여 전극을 형성하여 양자점 발광 다이오드를 제조하였다.

<36>

수득된 양자점 발광 다이오드에 전기장을 인가하면 다이오드 특성을 나타내었고, ITO 측을 플러스, 알루미늄 측을 마이너스에 바이어스 한 경우, 전류가 전압 증가만큼 증가되었으며, 보통 실내에서 발광이 관찰되었다.

【발명의 효과】

<37>

본 발명의 양자점 발광 다이오드에 의하면, 1) 전자 수송층을 기존의 유기 박막 대신 무기 반도체(semiconductor) 또는 산화물(oxide)을 사용함으로써 전자

수송의 속도와 효율을 높이고 소자의 안정성을 증가시키는 효과를 나타낼 수 있다.

<38> 2) ITO 기판 위에 차례로 정공 수송층, 양자점 발광층, 전자수송층의 순으로 박막을 제조할 경우, 무기 박막의 제조로 인해 기존 양자점 발광 다이오드 디바이스 또는 유기 발광 다이오드 디바이스에서 패키징(packaging)을 제공해주는 효과를 가질 수 있으므로, 소자의 안정성 향상과 더불어 공정을 단순화 시킬 수 있어 제작 비용의 절감효과를 갖는다.

<39> 3) 기존 유기 전자수송층과 무기 발광층간의 유-무기 계면 및 상부전극과 전자수송층 간의 유-무기 계면이 무기-무기 계면의 구조로 대체됨으로써 유-무기 계면에 근본적으로 존재하는 계면저항을 줄여 소자의 효율을 증가시키는 효과를 기대 할 수 있다.

<40> 4) 무기 전자수송층의 제조방법이 용액공정이 가능한(solution processible)한 솔-겔(sol-gel)법을 이용하고 150°C 이하의 소결 온도에서 결정화가 가능하므로 저렴한 가격의 대면적의 소자제작 공정이 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

한 쌍의 전극 사이에 양자점 발광층을 포함하는 양자점 발광 다이오드에 있어서, 상기 양자점 발광 다이오드가 양자점 발광층과 상부 전극 사이에 무기 전자수송층을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 기판 위에 양극, 정공수송층, 양자점 발광층, 무기 전자수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 양자점 발광 다이오드.

【청구항 3】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 무기 전자수송층이 TiO_2 , ZnO , SiO_2 , SnO_2 및 WO_3 로 이루어진 군에서 선택된 산화물(oxides) 또는 CdS , $ZnSe$, ZnS 와 같은 반도체(semiconductor)로 형성되는 것을 특징으로 하는 다이오드.

【청구항 4】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 양자점 발광층이 CdS , $CdSe$, $CdTe$, ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, HgS , $HgSe$, $HgTe$ 등의 II-VI족 화합물 반도체 나노 결정, GaN , GaP ,

GaAs, InP, InAs 등의 III-V족 화합물 반도체 나노 결정, PbS, PbSe, PbTe, CdSe/ZnS, /ZnSe, InP/ZnS로 구성되는 군에서 선택되는 재료로 형성되는 것을 특징으로 하는 다이오드.

【청구항 5】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 무기 전자수송층이 솔-겔(sol-gel)법을 사용하여 스플레이팅, 프린팅, 캐스팅, 스프레이, 화학적 증기 증착법(CVD), 스퍼터링(sputtering), e-빔 증착(e-beam evaporation), 진공증착법과 같은 코팅방법에 따라 형성되는 것을 특징으로 하는 다이오드.

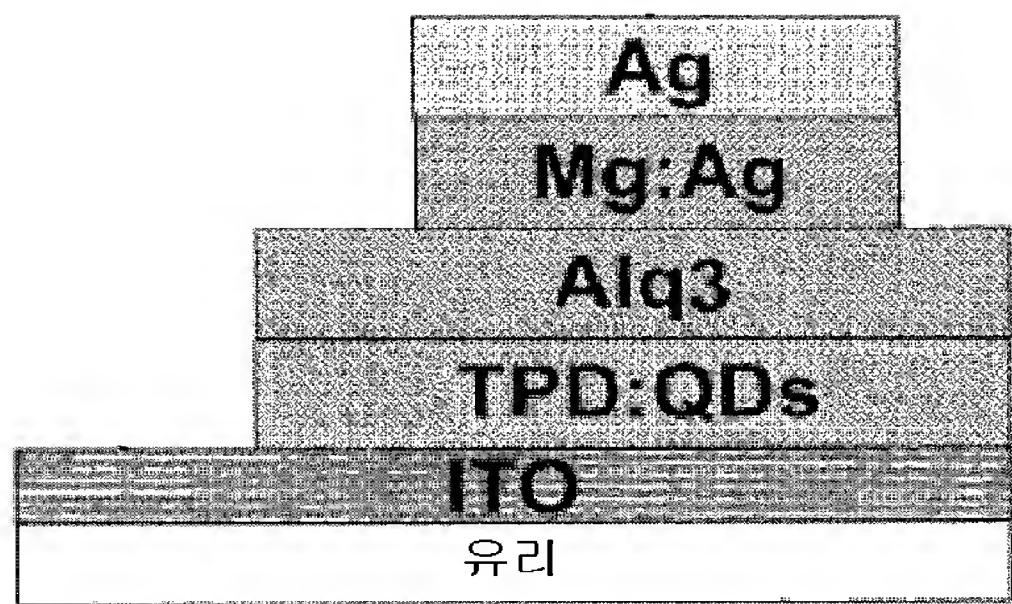
【청구항 6】

제 2항에 있어서, 상기 정공수송층이 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/PSS(polystyrene parasulfonate)) 유도체, 폴리N-비닐카르바졸(poly-N-vinylcarbazole) 유도체, 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylenevinylene) 유도체, 폴리파라페닐렌 (polyparaphenylene) 유도체, 폴리메타크릴레이트 (polymethacrylate) 유도체, 폴리 ((9,9-옥틸플루오렌)(poly(9,9-octylfluorene)) 유도체, 폴리(스파이로-플루오렌)(poly(spiro-fluorene)) 유도체로 또는 TPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민), (N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N-N'-디페닐-벤지딘), m-MTDA (트리스(3-메틸페닐페닐아미노)-트리페닐아

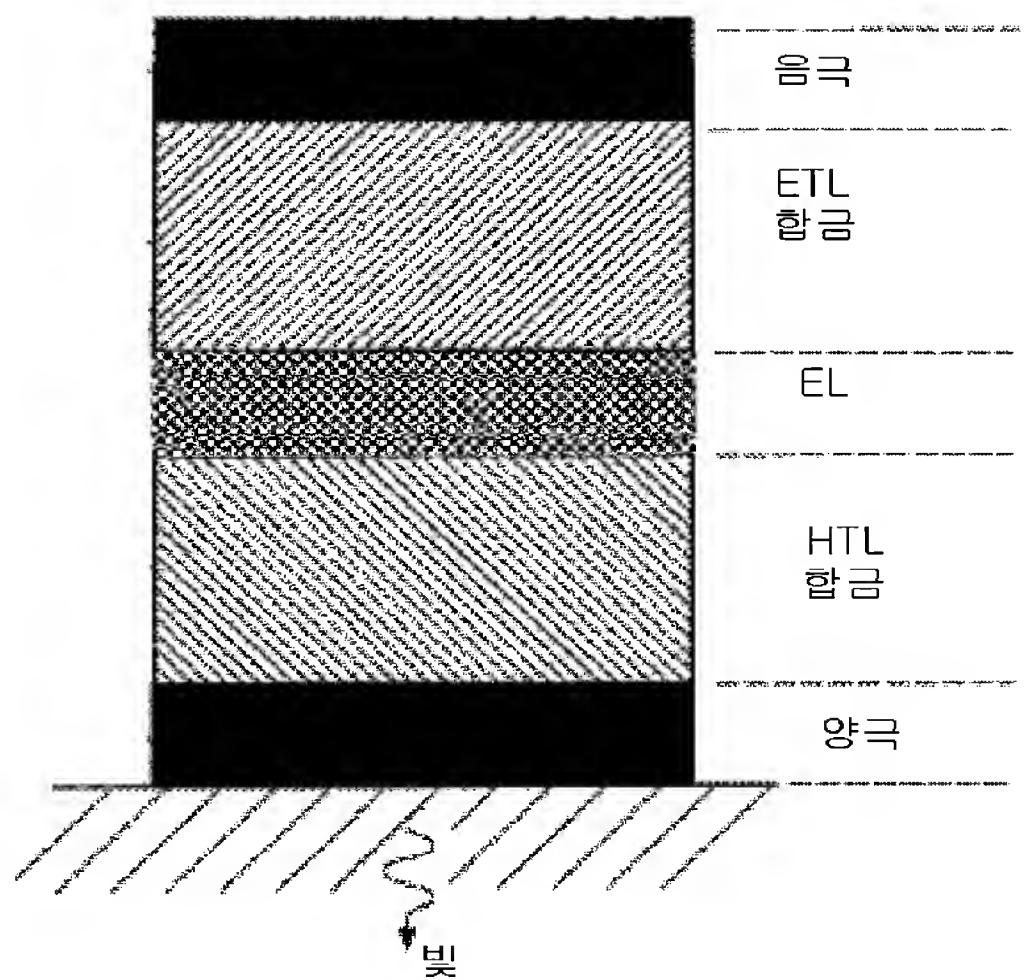
민), TFB(폴리(9,9'-디옥틸플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민))로 이루어진 군에서 선택되는 재료로 형성되는 것을 특징으로 하는 다이오드.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

